

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239386

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C09D 5/44

C09D 5/44

(21)Application number : 04-075919

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1992

(72)Inventor : YASUOKA YOSHIO

KUME MASAFUMI

MORIMOTO KAZUYUKI

(54) COMPOSITION FOR ELECTRODEPOSITION COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, comprising a lanthanum compound, excellent in corrosion and rust preventing properties and durability without using a rust preventing pigment such as a lead or a chromium compound causing problems in environmental pollution control measures and useful as automotive bodies, etc.

CONSTITUTION: The objective composition comprises one or more lanthanum compounds such as lanthanum acetate in an amount within the range of preferably 0.1-10wt.% based on coating solids expressed in terms of the metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239386

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R G	7211-4 J		
	P R N	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-75919	(71)出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月28日	(72)発明者	安岡 善雄 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72)発明者	久米 政文 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72)発明者	森本 和之 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小田島 平吉 (外2名)

(54)【発明の名称】 電着塗料用組成物

(57)【要約】

【構成】 ランタン化合物を少なくとも1種含有する電着塗料用組成物。

【効果】 上記組成物を用いれば、公害対策上問題のある鉛化合物やクロム化合物などの防錆顔料を使用せずに、優れた防食性を有する電着塗膜が提供できる。

(2)

特開平5-239386

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ランタン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電着塗料用組成物。

【請求項2】 ランタン化合物を塗料固形分に基いて金属換算で0.1～10重量%の範囲内で含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ランタン化合物が酢酸ランタンである請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に防錆性に優れた塗膜を形成しうる電着塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電着塗料は、つきまわり性に優れ、また耐久性や防食性などの性能に優れた塗膜を形成することができるため、従来より、それらの性能が要求される用途分野、例えば自動車体の塗装、電気器具の塗装等に広く採用されている。

【0003】 電着塗料には、その防食性を一層向上させるために、しばしば防錆顔料、例えばクロム酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウムなどの鉛化合物やクロム化合物が配合されているが、該化合物は非常に有害な物質であり、公害対策上その使用には問題がある。そこで該鉛化合物やクロム化合物に代わる無毒性ないし低毒性の防錆顔料として、従来、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、リンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸亜鉛などの使用が検討されてきた（例えば特公平3-7224号公報等参照）が、これらの化合物は、前述の鉛化合物やクロム化合物ほどの防錆能を有しておらず、また亜鉛系顔料は電着塗料浴中で不安定な面もあり、実用的には満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主たる目的は、公害対策上問題のある前述の如き防錆顔料を使用することなく、それと同等ないしそれ以上の優れた防食性を有する塗膜を形成しうる電着塗料用組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、電着塗料において鉛化合物やクロム化合物と同等ないしそれ以上の優れた防錆能を発揮する金属種について鋭意研究を重ねた結果、今回、ランタン化合物が極めて優れた防錆能を有しており、これを電着塗料中に配合することにより、非常に防食性に優れた電着塗膜を形成せしめることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 かくして、本発明は、ランタン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電着塗料用組成物を提供するものである。

10

【0007】 本発明において使用されるランタン化合物はランタンを一構成成分として含有する有機又は無機の水溶性又は水に難溶ないし不溶性の化合物であり、例えば酢酸ランタン、乳酸ランタン、シユウ酸ランタンなどのランタンの有機酸塩や、硝酸ランタン、水酸化ランタン、酸化ランタン、タングステン酸ランタンの無機ランタン化合物などが挙げられる。これらのうち、有機酸塩の如き水溶性のランタン化合物は、浴に溶解するので少量の使用で効果が得られ有利である。特に、酢酸ランタンが好適である。

【0008】 上記ランタン化合物の電着塗料用組成物における含有量は、該組成物中の他の成分、用途等に依存し広い範囲にわたって変えることができるが、通常は塗料固形分に基いて金属換算で0.1～10重量%、特に0.5～2重量%の範囲内が好適である。

【0009】 上記ランタン化合物の電着塗料用組成物への導入は、特に制限されるものではなく、通常の顔料分散法と同様に行なうことができ、例えば、分散用樹脂中に予めランタン化合物を分散させて分散ペーストをつくりそれを配合することができ、あるいは水溶性のランタン化合物の場合には、塗料用の樹脂エマルジョン作成後にそのまま配合することにより行なうこともできる。上記分散用樹脂として、例えば、好ましいカチオン型のものとしては、エポキシ系3級アミン型樹脂、アクリル系4級アンモニウム塩型樹脂、エポキシ系4級アンモニウム塩型樹脂などが挙げられる。

【0010】 上記ランタン化合物と分散用樹脂からの分散ペーストの調製は、通常の電着塗料用組成物への顔料の配合の場合と同様に行なうことができ、具体的には、例えば、ランタン化合物を上記の如き分散用樹脂等とともにボールミルなどの分散混合機中で分散処理してペースト状にすることによつて行なうことができる。その際ランタン化合物とともに他の顔料類等を分散させてもよい。

【0011】 使用しうる他の顔料類としては、通常電着塗料に使用される顔料であれば特に制限はなく任意の顔料が使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどの着色顔料；クレール、マイカ、バリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウムなどの防錆顔料等が挙げられる。

【0012】 本発明の電着塗料用組成物は、アニオン型及びカチオン型いずれであつてもよいが、一般には、耐食性の点からカチオン型が好ましく、また基体樹脂としては、エポキシ系、アクリル系、ポリブタジエン系、アルキド系、ポリエステル系のいずれの樹脂でも使用することができるが、なかでも例えばアミン付加エポキシ樹脂に代表されるポリアミン樹脂が好ましい。

【0013】 上記アミン付加エポキシ樹脂としては、例えば、

50

(3)

特開平5-239386

3

(i) ポリエポキシド化合物と1級モノー及びポリアミン、2級モノー及びポリアミン又は1、2級混合ポリアミンとの付加物（例えば米国特許第3,984,299号明細書参照）；

(ii) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4,017,438号明細書参照）；

(iii) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば特開昭59-43013号公報参照）

などが挙げられる。

【0014】上記アミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400～4000、更に好ましくは800～2000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。

【0015】該ポリエポキシド化合物の形成のために用いられるポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス（2,4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0016】該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであつてもよく、更にまた、ε-カプロラクタム、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであつてもよい。

【0017】上記基体樹脂は、外部架橋型及び内部（又は自己）架橋型のいずれのタイプのものであつてもよく、外部架橋型の樹脂の場合に併用される硬化剤としては、例えば（ブロック）ポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂等の従来から既知の架橋剤であることができ、特にブロックポリイソシアネート化合物が好ましい。また、内部架橋型の樹脂としてはブロックイソシアネート基を分子内に導入したものが好適である。

【0018】上記外部架橋型で使用するブロックポリイソシアネート化合物は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であることができる。このポリイソシアネート化

4

物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のポリイソシアネート化合物及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0019】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によつて生成するブロックイソシアネート化合物は、常温において安定で且つ約100～200℃に加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-メチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等が挙げられる。これらのうち、オキシム系及びラクタム系のブロック剤は、比較的低温で解離するブロック剤であるため、電着塗料組成物の硬化性の点から特に好適である。

【0020】ブロックイソシアネート基を基体樹脂分子中に有して自己架橋するタイプの基体樹脂を製造する際の基体樹脂中へのブロックイソシアネート基の導入は従来既知の方法を用いて行なうことができ、例えば、部分ブロックしたポリイソシアネート化合物中の遊離のイソシアネート基と基体樹脂中の活性水素含有部とを反応させることによつて導入することができる。

【0021】基体樹脂の中和・水性化は、カチオン系樹脂の場合には通常、該樹脂を辛酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和して水溶化・水分散化することによつて行なうことができ、また、アニオン系樹脂の場合には、水溶性有機酸のかわりにアミン、アルカリ金属水酸化物などのアルカリで中和して、水溶化・水分散化することによつて行なうことができる。

【0022】本発明の電着塗料用組成物には、必要に応じて、有機溶剤、顔料分散剤、塗面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

【0023】また、本発明の電着塗料用組成物には、場合により、硬化触媒として有機錫化合物を配合すること

(4)

特開平5-239386

5

5

ができる。該有機錫化合物としては例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫酸化物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどの脂肪族あるいは芳香族カルボン酸のアルキル錫化合物等が例示できる。かかる有機錫化合物の配合量や配合法等は従来一般に採用されているものと同様とすることができる。

【0024】本発明の電着塗料用組成物は、電着塗装によつて所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は一般には、固形分濃度が約5～40重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～9.0の範囲内に調整した本発明の電着塗料用組成物からなる電着浴を、通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で行なうことができる。

【0025】本発明の組成物を用いて形成しうる電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般には、硬化塗膜に基いて10～40μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼付け硬化温度は、一般に100～200℃の範囲内が適している。

【0026】

【発明の効果】以上に述べた本発明によれば、ランタン化合物を電着塗料用組成物中に配合することにより、公

害対策上問題のある鉛化合物などの防錆顔料を使用せずに、該防錆顔料を配合した場合とほぼ同等ないしそれ以上の優れた防錆性を有する電着塗膜を与える電着塗料用組成物を提供することができる。

【0027】本発明の電着塗料用組成物において、このように優れた防錆性が得られる理由は明らかではないが、ランタン化合物が被塗物との界面において何らかの望ましい作用を発揮するものと推定される。さらに、本発明の電着塗料用組成物がブロックイソシアネート硬化タイプの場合には、電着膜の硬化性が高まることが認められた。これはランタン化合物がブロックイソシアネート解離触媒としても作用することによるものと推定され、低温硬化時の塗膜物性の向上に寄与することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによつて限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0029】顔料ペーストの製造

下記表1に示す各配合成分をそれぞれボールミルに加え、40時間分散処理し、配合1～7の顔料ペーストを得た。

【0030】

【表1】

(5)

特開平5-239386

表 1

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
顔料ペースト No.	配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7
エポキシ系4級アンモニウム塩型顔料分散用樹脂	5	5	5	5	5	5	5
酢酸ランタン	2				2		
シユウ酸ランタン		2					
酸化ランタン			2				
チタン白		14		14	14	14	14
精製クレー	10		10				
カーボンブラツク	1	1	1	1	1	1	1
塩基性ケイ酸鉛							1
ジオクチル錫オキサイド	3	3	3	3		3	3
脱イオン水	15.3	31.3	15.3	23.3	19.3	23.3	27.3
配 合 成 分							

【0031】実施例1

エボン1004（＊1）1900部をブチルセロソルフ1012部に溶解し、ジエチルアミン124部を滴下後120℃で2時間保持して、アミン価47をもつエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0032】次にアミン価100をもつダイマー酸タイプポリアミド樹脂【商品名「パーサミド460」及びヘンケル白水（株）製】1000部をメチルイソブチルケ

トン429部に溶かし、130～150℃に加熱還流し、生成水を留去して該アミド樹脂の末端アミノ基をケチミンに変えた。このものを150℃で約3時間保持し、水の留出が停止してから60℃に冷却する。ついでこのものを前記エポキシ樹脂-アミン付加物に加えて100℃に加熱し、1時間保持後室温に冷却して固形分68%及びアミン価65のエポキシ樹脂-アミノ-ポリアミド付加樹脂のワニスを得た。

(6)

特開平5-239386

9

10

【0033】上記で得たワニス103部（樹脂固形分で70部）、キシリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部（固形分で）及び10%酢酸15部を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水150部を強く攪拌しながら約15分間かけて滴下し、固形分33.6%のカチオン電着用クリアーエマルジョンを得た。このクリアーエマルジョン298部に前記表1の配合1に示す処方の顔料ペースト36.3部を攪拌しながら加え、脱イオン水271.3部で希釈してカチオン電着塗料を得た。

【0034】（*1）エポキシ1004：油化シエルエポキシ社製、エポキシ当量約950を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂。

【0035】実施例2、3及び比較例1、2

実施例1において配合1の顔料ペーストのかわりにそれぞれ上記表1の配合2、3、6、7に示す処方の顔料ペーストを使用する以外は実施例1と同様の操作を行ない、表1に示すカチオン電着塗料を得た。

【0036】実施例4

実施例1においてクリアーエマルジョン作成時にビヒクル成分等を均一に攪拌した後、10%酢酸ランタン水溶液10部（固形分で1部）を加え、さらに配合1の顔料

ペーストのかわりに上記表1の配合4に示す顔料ペーストを使用する以外は実施例1と同様の操作を行ない、実施例4のカチオン電着塗料を得た。

【0037】実施例5

実施例1においてクリアーエマルジョン作成時にジオクチルジベンゾエート2部を加え、配合1の顔料ペーストのかわりに上記表1の配合5に示す顔料ペーストを使用する以外は実施例1と同様の操作を行ない、実施例5のカチオン電着塗料を得た。

10 【0038】塗装試験

実施例1～5及び比較例1～2で得た電着塗料中に、バルボンド#3030（日本バーカライジング社製、リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した0.8×150×70mmの冷延ガル鋼板を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行なった。電着条件は電圧300Vで、膜厚（乾燥膜厚に基づいて）約20μmの電着塗膜を形成し、水洗した後、焼付けを行なった。焼付けは雰囲気温度を4段階とし、焼付時間を20分間として電気熱風乾燥器を用いて行なった。得られた塗装板の性能試験結果を下記表2に示す。

【0039】

【表2】

(7)

特開平5-239386

11

12

表 2

試験項目	例 No.	焼 付 温 度			
		140℃	150℃	160℃	170℃
防食性 (*2)	実施例 1	○	◎	◎	◎
	" 2	○	○	◎	◎
	" 3	○	○	◎	◎
	" 4	○	◎	◎	◎
	" 5	○	◎	◎	◎
	比較例 1	×	△	△	○
	" 2	○	◎	◎	◎
硬化性 (*3)	実施例 1	○	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	○	○	○	○
	" 4	○	○	○	○
	" 5	○	○	○	○
	比較例 1	×	△	○	○
	" 2	△	○	○	○
耐衝撃性 (*4)	実施例 1	○	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	○	○	○	○
	" 4	○	○	○	○
	" 5	○	○	○	○
	比較例 1	×	×	○	○
	" 2	△	○	○	○
3 コ ー ト 鮮 映 性 (*5)	実施例 1	○	◎	◎	◎
	" 2	○	◎	◎	◎
	" 3	○	◎	◎	◎
	" 4	○	◎	◎	◎
	" 5	○	◎	◎	◎
	比較例 1	×	×	○	◎
	" 2	△	○	◎	◎

【0040】性能試験は下記の方法に従って実施した。

【0041】(*2)防食性：素地に塗るように塗着塗膜にナイフでクロスカットキズを入れ、これをJIS Z 2371に準じて840時間塩水噴霧試験を行ない、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって評価した。

【0042】◎：錆またはフクレの最大幅がカット部より1mm未満（片側）。

【0043】○：錆またはフクレの最大幅がカット部より1mm以上2mm未満（片側）。

△：錆またはフクレの最大幅がカット部より2mm以上

3mm未満（片側）でかつ平面部にブリストがかなり目立つ。

【0044】×：錆またはフクレの最大幅がカット部より3mm以上でかつ塗面全面にブリストの発生がみられる。

【0045】(*3)硬化性：得られた各電着塗板の塗面を、メチルイソブチルケトンをしみこませた4枚重ねのガーゼで圧力約4kg/cm²で約3～4cmの長さを20往復こすった時の塗面外観を目視で評価した。

【0046】○：塗面にキズが認められない。

(8)

特開平5-239386

13

14

【0047】△：塗面にキズが認められるが素地はみえない。

【0048】×：塗膜が溶解し、素地がみえる。

【0049】（*4）耐衝撃性：デュボン式衝撃試験機を用いて、撃心の直径1/2インチ、落錐高さ50cm、測定雰囲気20℃の条件で試験を行ない、衝撃を受けた凹部を目視で評価した。

【0050】○：異常なし。

【0051】△：細かな亀裂が少しみられる。

【0052】×：大きなワレがみられる。

【0053】（*5）3コート鮮映性：塗着塗面上に、関西ペイント社製アミノアルキド系中塗塗料「アミラツ

クTP-37グレー」をスプレー塗装により乾燥膜厚が約35ミクロンとなるよう塗装し、140℃で20分間焼付けた後、さらに、その上に関西ペイント社製アミノアルキド系上塗塗料「アミラツクTM13白」をスプレー塗装により乾燥膜厚が約35ミクロンとなるよう塗装し、140℃で20分間焼付けた塗板の鮮映性を写像性測定器（スガ試験機（株）製）を用いて評価した。

【0054】◎：測定値が80以上

○：測定値が75以上80未満

19 △：測定値が70以上75未満

×：測定値が70未満